

Bei Styrol **6a**, 1-Acetoxy-1,3-**1c** und 1-Acetoxy-1,4-cyclohexadien **3** beobachtet man neben der durch Elektronentransfer katalysierten Reaktion auch eine stöchiometrische Oxidation durch den angeregten Sensibilisator. So liefert Styrol durch oxidative Dimerisierung Phenylnaphthalinderivate, und die Acetoxy-cyclohexadiene **1c** und **3** werden zu Phenylacetat dehydriert. Setzt man ausschließlich **3** ein, so erhält man keine DA-Dimere, und Phenylacetat ist das einzige Produkt. Das DA-Produkt **2d** der Reaktion von **1c** mit **3** lässt sich in der Weise deuten, daß **3** während der Umsetzung in 2-Acetoxy-1,3-cyclohexadien **4** umgelaufen wurde. Dies könnte auf der Stufe des Radikalkations durch sigmatrope 1,3-Wasserstoffverschiebung erfolgt sein.

Diene ohne festgelegte *syn*-Einstellung des Doppelbindungssystems wie 1-Acetoxy-1,3-butadien und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien konnten bisher nicht umgesetzt werden.

Die hier vorgestellte Reaktion ist von praktischem Interesse, da durch die Elektronenübertragung von einem elektronenreichen Alken auf den angeregten Sensibilisator entsprechend einer *Redox-Umpolung*^[8] das Olefin-Radikalkation als elektronenarmes günstiges Dienophil entsteht. Auch der umgekehrte Fall, die Redox-Umpolung eines elektronenreichen Diens in dessen elektronenarmes Radikalkation, könnte geeignet sein, sonst undurchführbare DA-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf zu initiieren. Bei der durch 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat photochemisch initiierten DA-Reaktion bleibt die suprafaciale Stereospezifität der gewöhnlichen DA-Reaktion erhalten. Dies demonstriert die Reaktion von **1a** mit *trans*-1-Phenyl-1-propen **6b**, die praktisch ausschließlich zum *trans,endo*-Produkt **7b** führt.

Die Oxidationskraft des Sensibilisators lässt sich durch Substitution in *para*-Stellung der Phenylringe variieren. So wurde beispielsweise 2,4,6-Tris(4-bromphenyl)pyrylium-tetrafluoroborat^[9] zur Sensibilisierung der DA-Reaktion des Gemisches aus **1c** und **3** erfolgreich eingesetzt (siehe Tabelle 1).

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die in 40 mL Dichlormethan gelösten Olefine werden in einem mit Kühlmantel versehenen Glasgefäß (Wasserkühlung ca. 15°C) vorgelegt. Unter Beleuchtung mit einer 250W-Xenon-Lampe (Osram XB0 250 OFR; Lampengehäuse LAX 1450 der Fa. Müller Elektronik, Moosinning) und Filterung auf $\lambda \geq 345$ nm (Oriel Long-Pass-Filter Model 5146) wird langsam eine 0.01 M Lösung von 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat in Dichlormethan so zugetropft, daß stets eine schwache Fluoreszenz erhalten bleibt. Nach Beendigung der Reaktion (Verbrauch einer Olefinkomponente gaschromatographisch kontrolliert; Dauer siehe Tabelle) wird mit gesättigter Na_2CO_3 -Lösung versetzt und Dichlormethan abdestilliert. Die wäßrige Phase perforiert man mit Ether und isoliert die Produkte säulenchromatographisch (Silicagel 63–200 μm ; Säulenlänge 60 bzw. 80 cm; Säulendurchmesser 2.0 bzw. 2.5 cm; Laufmittel Dichlormethan bei **2a**, **2c**, **2d**, Pentan bei **6a**, **7b**, **7c** und Tetrachlormethan/Diethylether (1:1) bei **5**). Die Reinigung von **5** und **7c** sowie die Trennung von *exo*- und *endo*-**2d** erfolgte durch HPLC auf Lichrosorb Si 60 (7 μm) (Säulenlänge 50 cm; Durchmesser 1.6 cm) mit den Laufmitteln Tetrachlormethan/Diethylether (1:1) bei **5**, Cyclohexan bei **7g** oder Tetrachlormethan/Diethylether (10:1) bei **2d**.

Eingegangen am 10. Januar,
in veränderter Fassung am 13. Februar 1985 [Z 113]

- [1] D. H. R. Barton, R. K. Haynes, G. Leclerc, P. D. Magnus, D. Menzies, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1975, 2055.
- [2] S. F. Nelson, R. Akaba, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2096; A. P. Schaat, K. A. Zalika, B. Kaskar, L. W.-M. Fung, *ibid.* **102** (1980) 389.
- [3] D. J. Bellville, D. D. Wirth, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7118; N. L. Bauld, R. Pabon, *ibid.* **105** (1983) 633; N. L. Bauld, D. J. Bellville, *ibid.* **104** (1982) 2665.
- [4] Wir fanden überraschenderweise, daß die Reaktion nur in Dichlormethan verläuft, wenn Triarylamin-Radikalkationen und Hexachloroantimonat-Ionen gleichzeitig vorliegen. Erzeugt man die Triarylamin-Radikalkationen elektrochemisch mit Perchlorat als Gegenion, so findet

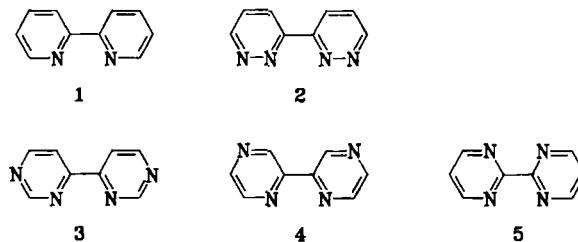
keine Reaktion statt. Führt man die Reaktion jedoch mit 2,6-Dimethylpyridinium-hexachloroantimonat als Leitsalz durch, so läuft sie problemlos ab.

- [5] K. Okada, K. Hisamitsu, T. Mukai, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 1251.
- [6] R. A. Pabon, D. J. Bellville, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5158.
- [7] C. R. Jones, B. J. Allman, A. Mooring, B. Spahic, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 652.
- [8] D. Seebach, *Angew. Chem.* **91** (1979) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 239.
- [9] R. Lombard, J.-P. Stephan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1958**, 1458.
- [10] K. Tori, Y. Hata, R. Moneyuki, Y. Takano, T. Tsuji, H. Tanida, *Can. J. Chem.* **42** (1964) 926; E. Kleinpeter, H. Kühn, M. Mühlstädt, *Org. Magn. Reson.* **8** (1976) 279; Gurudata, J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **47** (1969) 3515.
- [11] J. B. Stothers, C. T. Tan, *Can. J. Chem.* **54** (1976) 917; A. P. Marchand: *Stereochemical Application of NMR Studies in Rigid Bicyclic Systems*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.

d⁶-Metallkomplexe von 4,4'-Bipyrimidin, einem ambidenten Liganden mit hohem π -Acceptorvermögen**

Von *Sylvia Ernst* und *Wolfgang Kaim**

Aufgrund der Bedeutung von Liganden vom Typ des 2,2'-Bipyridins **1** in der Komplexchemie^[1a] und speziell in der Photochemie von Koordinationsverbindungen^[1b] hat es nicht an Versuchen gefehlt, dieses System gezielt zu modifizieren. Neben der Substitution an den Heterocyclen^[2a] und der Vergrößerung des α -Diimin- π -Systems^[2b] gewinnt die Einführung weiterer Stickstoffzentren in **1** an Interesse^[3–5]; insbesondere im Hinblick auf die Verwendung entsprechender Ruthenium(II)-Komplexe als Photokatalysatoren^[1b] wurde über Koordinationsverbindungen von 3,3'-Bipyridazin **2**^[3], 2,2'-Bipyrazin **4**^[4] und 2,2'-Bipyrimidin **5** berichtet^[5].



Wir haben nun für alle symmetrischen Bidiazine mit α -Diimin-Struktur, also unter Einbeziehung des fehlenden Isomers 4,4'-Bipyrimidin **3**, Rechnungen nach dem Hückel-MO-Verfahren durchgeführt^[6], aus denen überraschenderweise das komplexchemisch bislang nicht genutzte **3**^[7] als π -elektronenärmste Verbindung hervorging: $\varepsilon^{\text{HMO}} = -0.583$ (**2**), -0.460 (**3**), -0.515 (**4**) und -0.518 (**5**).

In Einklang mit den speziellen Eigenschaften des Pyrazin-Systems^[8] galt bisher **4** als Ligand mit besonders niedrig liegendem π^* -Niveau^[3,4]; die deshalb erwartete π -Acceptorwirkung gegenüber d^6 -Metallzentren wird jedoch durch die stark verringerte σ -Basizität dieses 1,4-Diazin-Liganden kompensiert^[4b–d].

Da Pyrimidine stärkere Basen sind als Pyrazine, haben wir **3** nach *Effenberger*^[9a] hergestellt und den $pK_{\text{s},1}$ -Wert zu 1.50 bestimmt ($pK_{\text{s},1}(4) = 0.45$ ^[4c]). Die Chelatkomplexe **6**^[9b]

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. S. Ernst
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hermann-Wilckomm-Stiftung, der Flughafen Frankfurt/Main AG, der BASF AG, der Degussa AG sowie von der Karl-Winnacker-Stiftung der Hoechst AG unterstützt.

mit Tetracarbonylchrom-, -molybdän und -wolfram sowie mit Ruthenium(II)-Fragmenten zeigen in der Tat eine deutliche Rotverschiebung der Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Absorptionen (Tabelle 1). Zum Vergleich sind in Tabelle 2 die Tris(α-diiimin)ruthenium(II)-Komplexe der 2,2'-Bipyridin- und Bidiazin-Reihe aufgeführt.



- 6a: $ML_n = Cr(CO)_4$
 6b: $ML_n = Mo(CO)_4$
 6c: $ML_n = W(CO)_4$
 6d: $ML_n = [Ru(1)_2]^{2+}$

6e

Tabelle 1. Langwellige Absorptionsmaxima λ (MLCT) [nm] [a] und Redoxpotentiale E [V vs. SCE] [b] von d⁶-Metallkomplexen von 4,4'-Bipyrimidin.

Komplex	λ (MLCT) (lg ϵ)	E (ox)	E (red.)	E (red ₂)
6a	630 (3.46)	0.64	-0.80	-1.56
6b	508 (3.72)	[c]	-0.71	-1.45
6c	608 (3.67)	[c]	-0.69	-1.40
6d [d]	522 (3.56) 503 (sh) 427 (3.76)	1.45	-0.58	-1.19
6f	460 (2.89)	[c]	-0.66	[c]

[a] Messungen in Tetrahydrofuran (THF) (6a–6c und 6f) und Acetonitril (6d). [b] Messungen in Dimethylformamid (DMF)/0.1 M $Bu_4N^+ClO_4^-$, Cyclovoltammetrie an einer Glaskohlenstoffelektrode; Potentiale in Acetonitril sind ca. 0.1 V stärker negativ. [c] Irreversible Stufe. [d] Bis(hexafluorophosphat).

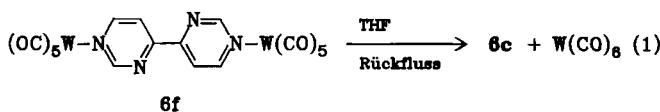
Tabelle 2. Langwellige Absorptionsmaxima λ (MLCT) [nm] und Redoxpotentiale E [V vs. SCE] von Tris(2,2'-bipyridin)- und Tris(bidiazin)ruthenium(II)-Komplexen [a].

Komplex	λ (MLCT) (lg ϵ)	$E_{ox}^{3\oplus/2\oplus}$	$E_{red}^{2\oplus/\oplus}$	$E_{red}^{\oplus/0}$	$E_{red}^{0/\ominus}$	E_{red}^{Ligand}
$[Ru(1)_3]^{2\oplus}$ [3]	452 (4.15)	1.27	-1.34	-1.53	-1.78	-2.18
$[Ru(2)_3]^{2\oplus}$ [3]	444 (4.06) 410 (4.08)	1.58	-1.00	-1.25	-1.54	-1.84
$[Ru(3)_3]^{2\oplus}$	496 (4.28) 461 (sh)	1.75	-0.57	-0.71	-0.90	-1.38
$[Ru(4)_3]^{2\oplus}$ [4b]	443 (4.18)	1.95	-0.71	-0.89	-1.16	-1.76
$[Ru(5)_3]^{2\oplus}$ [4d]	454 (3.93) 418 (3.91)	1.69	-0.91	-1.08	-1.28	-1.99 [b]

[a] Messungen an Bis(hexafluorophosphaten) in Acetonitril. [b] Irreversible Reduktion [4d].

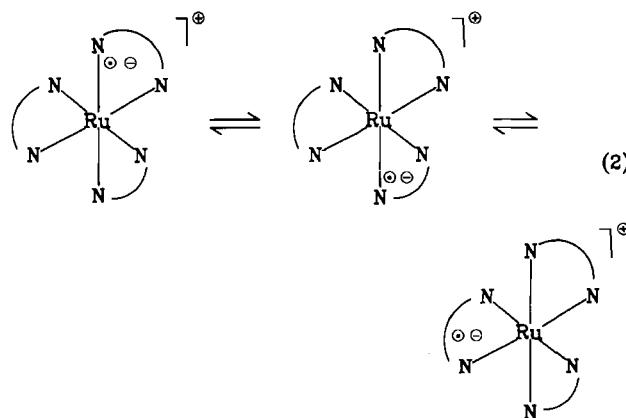
Bei der Komplexbildung mit dem ambidenten, potentiell überbrückenden (N^1 , $N^{1'}$) oder chelatbildenden (N^3 , $N^{3'}$) Liganden 3 konnten Zwischenstufen isoliert werden. So findet die Primärkoordination von photolytisch erzeugtem THF- $W(CO)_5$ zunächst an den peripheren Stickstoffzentren N^1 und $N^{1'}$ statt^[9c], bevor eine Umwandlung in den Chelatkomplex eintritt [Reaktion (1)].

In Übereinstimmung mit den HMO-Rechnungen weisen sowohl der Ligand 3 als auch seine Komplexe deutlich po-



sitivere Reduktionspotentiale auf (Tabelle 1) als die entsprechenden Verbindungen der Liganden 1^[4b], 2^[3], 4^[4b] und 5^[4d]; jedoch zeigt ein Vergleich der Ru^{2+}/Ru^{3+} -Potentiale (Tabelle 2), daß 3 zugleich ein stärkerer σ -Donor ist als 4. Die Sonderstellung des Liganden 3 veranschaulicht der mit der langwelligeren Charge-Transfer-Absorption korrelierbare Parameter $\Delta = E_{ox} - E_{red(1)}$, d. h. der Unterschied zwischen Oxidations- und Reduktionspotential von Tris(ligand)ruthenium(II)-Komplexen (Tabelle 2). Während sich für 6e lediglich eine Differenz von 2.32 V ergibt, beträgt Δ für alle anderen Komplexe 2.62 ± 0.04 V.

Gemäß der cyclovoltammetrisch beobachteten Reversibilität der ersten Elektroneneinlagerung lassen sich von allen hier beschriebenen 4,4'-Bipyrimidin-Komplexen die jeweiligen Radikalkomplexe erzeugen und ESR-spektroskopisch charakterisieren^[10]. Im Falle der Verbindung 3d konnte dabei erstmals das teilweise aufgelöste ESR-Spektrum eines reduzierten Polyazinruthenium(II)-Komplexes



erhalten werden (Abb. 1, A). Wegen der Korrelation zwischen MLCT-angeregtem und reduziertem Zustand solcher Systeme (ein ungepaartes Elektron im Ligand- π^* -Orbital) war die Formulierung dieser Radikalkomplexe Ge-

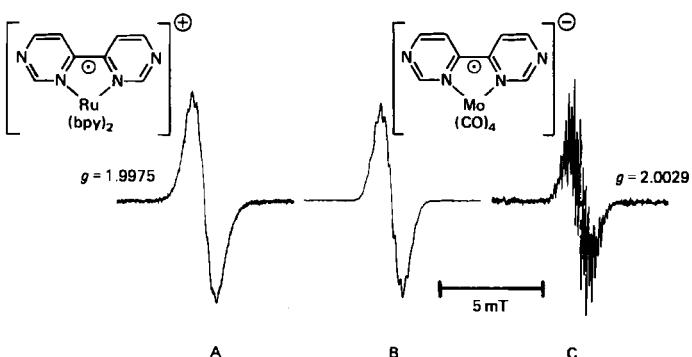


Abb. 1. Raumtemperatur-ESR-Spektren des reduzierten Komplexes $6d^{\ominus\ominus}$ in Acetonitril (A) sowie des Tetracarbonylmolybdän-Radikalkomplexes $6b^{\ominus\ominus}$ bei niedriger (B) und hoher Auflösung (C) in THF. Die Ähnlichkeit zwischen A und B läßt gemäß der Formulierung $[Ru^{2\oplus}(1)_2(3^{\ominus\ominus})]^{\ominus}$ auf eine Lokalisierung des ungepaarten Elektrons im π -System des 4,4'-Bipyrimidins schließen. Gegenionen ClO_4^- ($6d^{\ominus\ominus}$), K^+ ($6b^{\ominus\ominus}$), Modulationsamplituden 0.02 (A, C), 0.3 mT (B).

genstand mehrerer Arbeiten^[11], wobei für einfach reduzierte Tris(ligand)-Komplexe eine ESR-Linienverbreiterung durch raschen Austausch nach Reaktion (2) postuliert wurde^[11b].

Die unterschiedlichen Reduktionspotentiale von 1 und 3 (Tabelle 2) haben jedoch zur Folge, daß im reduzierten gemischten Komplex **6d** $^{\ominus\ominus}$ das ungepaarte Elektron nahezu vollständig im π -System des Bipyrimidins lokalisiert ist (Abb. 1, A und B); die verbleibende, relativ hohe ESR-Linienbreite gegenüber dem besser aufgelösten Spektrum des Tetracarbonylmolybdän-Komplexradikals (Abb. 1, C) ergibt sich vermutlich durch eine Überlagerung zahlreicher kleiner, unaufgelöster Kopplungen mit den Protonen und ^{14}N -Kernen der 2,2'-Bipyridin-Liganden^[12].

Bemerkenswert für die Ruthenium(II)-Komplexe **6d,e** ist zweifellos ihre leichte Reduzierbarkeit (Tabelle 1 und 2); vergleichbare Effekte wurden sonst erst nach Verwendung von Liganden mit wesentlich größerem π -System erzielt^[2b]. Photochemische und photophysikalische Untersuchungen sollten daher Aufschluß über die Eignung dieser Komplexe als Photokatalysatoren liefern; in jedem Falle steht dem Komplexchemiker mit 4,4'-Bipyrimidin ein relativ kleiner, jedoch besonders π -acider α -Diimin-Ligand zur Verfügung.

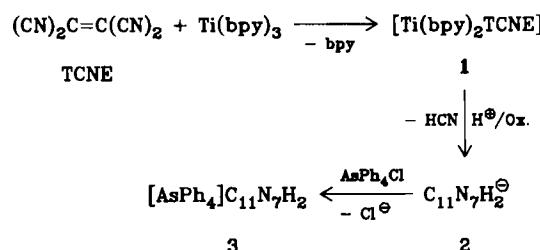
Eingegangen am 18. Januar,
ergänzt am 18. Februar 1985 [Z 1138]

- [1] a) W. R. McWhinnie, J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 12 (1969) 135; b) V. Balzani, F. Bolletta, M. T. Gandolfi, M. Maestri, *Top. Curr. Chem.* 75 (1978) 1; K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* 46 (1982) 159; vgl. auch *Isr. J. Chem.* 22 (1982), Nr. 2.
- [2] a) M. J. Cook, A. P. Lewis, G. S. G. McAuliffe, V. Skarda, A. J. Thompson, J. L. Glasper, D. J. Robbins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 1303; b) F. Barigelletti, A. Juris, V. Balzani, P. Belser, A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3335; D. P. Rillem, R. W. Callahan, K. B. Mack, *ibid.* 21 (1982) 2589, 3849; A. Kirsch-De Mesmaeker, R. Nasielski-Hinkens, D. Maetens, D. Pauwels, J. Nasielski, *ibid.* 23 (1984) 377.
- [3] N. Kitamura, Y. Kawanishi, S. Tazuke, *Chem. Phys. Lett.* 97 (1983) 103.
- [4] a) R. J. Crutchley, A. B. P. Lever, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7128; b) *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2276; J. Gonzales-Velasco, I. Rubinstein, R. J. Crutchley, A. B. P. Lever, A. J. Bard, *ibid.* 22 (1983) 822; c) R. J. Crutchley, N. Kress, A. B. P. Lever, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1170; d) D. P. Rillem, G. Allen, T. J. Meyer, D. Conrad, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1617; e) Y. Ohsawa, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *J. Electroanal. Chem.* 175 (1984) 229.
- [5] E. V. Dose, L. J. Wilson, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2660.
- [6] $h_{N(\text{Diimin})} = h_N = 0.5$; im gesamten Bereich $0 < h_{N(\text{Diimin})} < 1$ weist 3 das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) auf.
- [7] Über Versuche der Komplexierung mit Fe^{2+} wurde berichtet: J. J. Laferty, F. H. Case, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 1591; ein Dimethylderivat verwenden Kitamura et al. [3].
- [8] W. Kaim, *Angew. Chem.* 95 (1983) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 171.
- [9] a) F. Effenberger, *Chem. Ber.* 98 (1965) 2260; b) **6a-c** wurden durch das schonende Verfahren der thermischen Umsetzung von photolytisch erzeugtem $\text{THF}-\text{M}(\text{CO})_5$ mit 3 in THF erhalten ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$); im Falle von **6a** und **6b** lief diese Reaktion bei Raumtemperatur ab, für **6c** erwies sich längeres Kochen als erforderlich. **6d** und **6e** wurden aus *cis*- $[\text{Ru}(\text{Cl}_2)_2\text{H}_2\text{O}]$ bzw. $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ (DMSO: Dimethylsulfoxid) und 3 im Überschuß durch Erhitzen in Ethylenglycol hergestellt und anschließend in Wasser mit KPF_6 als Bis(hexafluorophosphat) gefällt. Alle Verbindungen wurden durch Säulenchromatographie an Florisil oder Al_2O_3 (Rutheniumkomplexe) gereinigt (isolierte Ausbeuten 20–40%) und lieferten korrekte Elementaranalysen, IR (THF; $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]): **6a**: 2000, 1910, 1900 sh, 1855; **6b**: 2010, 1910, 1900 sh, 1855; **6c**: 2000, 1900, 1895 sh, 1850. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6\text{Aceton}]$): **6a**: $\delta = 8.66$ (d, 2 H), 9.14 (d, 2 H), 9.81 (s, 2 H); **6b**: $\delta = 8.75$ (d, 2 H), 9.20 (d, 2 H), 9.74 (s, 2 H); **6c**: $\delta = 8.81$ (d, 2 H), 9.22 (d, 2 H), 9.86 (s, 2 H). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): **6d**: $\delta = 7.4$ (m, 4 H), 7.70 (d, 2 H), 7.80 (d, 2 H), 8.05 (d, 2 H), 8.11 (d, 2 H), 8.5 (m, 8 H), 9.06 (d, 2 H); **6e**: $\delta = 8.56$ (d, 6 H), 8.61 (s, 6 H), 9.11 (d, 6 H); c) Herstellung von **6f** aus 3 und 2 Äquivalenten $\text{THF}-\text{W}(\text{CO})_5$ bei Raumtemperatur in THF, säulenchromatographische Reinigung, 15% Ausbeute. IR (THF; $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]): 2065, 1935, 1907. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.12$ (d, 2 H), 7.96 (d, 2 H), 8.87 (s, 2 H).
- [10] S. Ernst, W. Kaim, unveröffentlicht.
- [11] a) M. K. DeArmond, C. M. Carlin, *Coord. Chem. Rev.* 36 (1981) 325; b) D. E. Morris, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3032, zit. Lit.
- [12] Vgl. W. Kaim, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3789.

Synthese eines neuen stabilen Carbanions:
1,1,2-Tricyan-2-(3,4-dicyan-5-imino-2,5-dihydro-1H-pyrrol-2-yliden)ethanid durch Reduktion von Tetracyanethylen mit Tris(2,2'-bipyridin)titan**

Von Giulia Dessy, Vincenzo Fares, Alberto Flamini* und Anna Maria Giuliani

Durch Reduktion von Tetracyanethylen (TCNE) und anschließendes Ansäuern bildet sich üblicherweise Tetracyanethan^[1]. In Gegenwart von $\text{Ti}(\text{bpy})_3$ ^[2] erhielten wir jedoch ein anionisches Dihydropyrrol-Derivat **2**^[3], das als Salz **3** isoliert wurde (Schema 1). Abbildung 1 zeigt die Struktur des Anions. Trotz der hohen Standardabweichungen konnte das tautomere Pyrrolid ausgeschlossen werden. Dieser Befund wird durch die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren^[4] gestützt.



Schema 1.

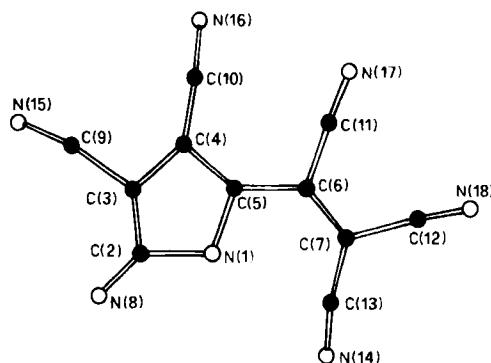


Abb. 1. Struktur des Anions **2** im Kristall von **3** (H-Atome nicht abgebildet). P_2/c ; $a = 9.435(4)$, $b = 13.655(7)$, $c = 24.487(13)$ Å, $\beta = 106.97(4)$ °, $R = 0.066$ (1382 Reflexe). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51272, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C3-C4 1.42(6), C4-C5 1.39(4), C5-N1 1.45(4), N1-C2 1.51(6), C2-C3 1.31(7), C2-N8 1.17(7), C5-C6 1.46(4), C6-C7 1.35(3); C2-C3-C4 128(4), C3-C4-C5 98(3), C4-C5-N1 109(3), C5-N1-C2 112(2), N1-C2-C3 93(4).

Um den Mechanismus der Reduktion von TCNE in Gegenwart von $\text{Ti}(\text{bpy})_3$ zu klären, haben wir die einzelnen Schritte in Schema 1 untersucht (Abb. 2). Im ersten Schritt bildet sich das Zwischenprodukt **1** durch Austausch eines Bipyridinliganden durch TCNE, das dabei zu Tetracyanethandiid (TCNE $^{2\ominus}$) reduziert wird. $\text{Ti}(\text{bpy})_3$ bewirkt demnach eine Zweielektronen-Reduktion von TCNE. Dies ist zusätzlich durch das magnetische Moment von Null und das IR-Spektrum von **1**^[5] gesichert (starke TCNE $^{2\ominus}$ -Banden bei 2160, 2095 und 1260 cm^{-1} ^[6]).

- [*] Dr. A. Flamini, Dr. G. Dessy, Dr. V. Fares, Dr. A. M. Giuliani
Istituto di Teoria, Struttura Elettronica Composti di Coordinazione del C.N.R.
Area della Ricerca di Roma, P.B. 10,
I-00016 Monterotondo Stazione, Roma (Italien)
- [**] Diese Arbeit wurde vom Progetto Finalizzato Chimica Fine e Secondaria unterstützt. Wir danken Herrn M. Viola für die Zeichnungen.